

Granules on the basis of pyrogenic silica, process for their preparation and use thereof

Patent number: EP0725037

Publication date: 1996-08-07

Inventor: DELLER KLAUS DR (DE); KRAUSE HELMFRIED (DE); MEYER JUERGEN DR (DE); KERNER DIETER DR (DE); HARTMANN WERNER DR (DE); LANSINK-ROTGERINK HANS DR (DE)

Applicant: DEGUSSA (DE)

Classification:

- international: *B01J21/08; B01J35/10; C01B33/12; C09C1/30; B01J21/00; B01J35/00; C01B33/00; C09C1/28; (IPC1-7); C01B33/18*

- european: B01J21/08; B01J35/10; C01B33/12; C09C1/30D4D;
C09C1/30D4F; C09C1/30D12

Application number: EP19960101193 19960129

Priority number(s): DE19951003717 19950204 · DE19961001415 19960117

Also published as:



US5776240 (A1)
JP8253309 (A)
DE19601415 (A1)
EP0725037 (B1)
CN1134399 (C)

Cited documents:

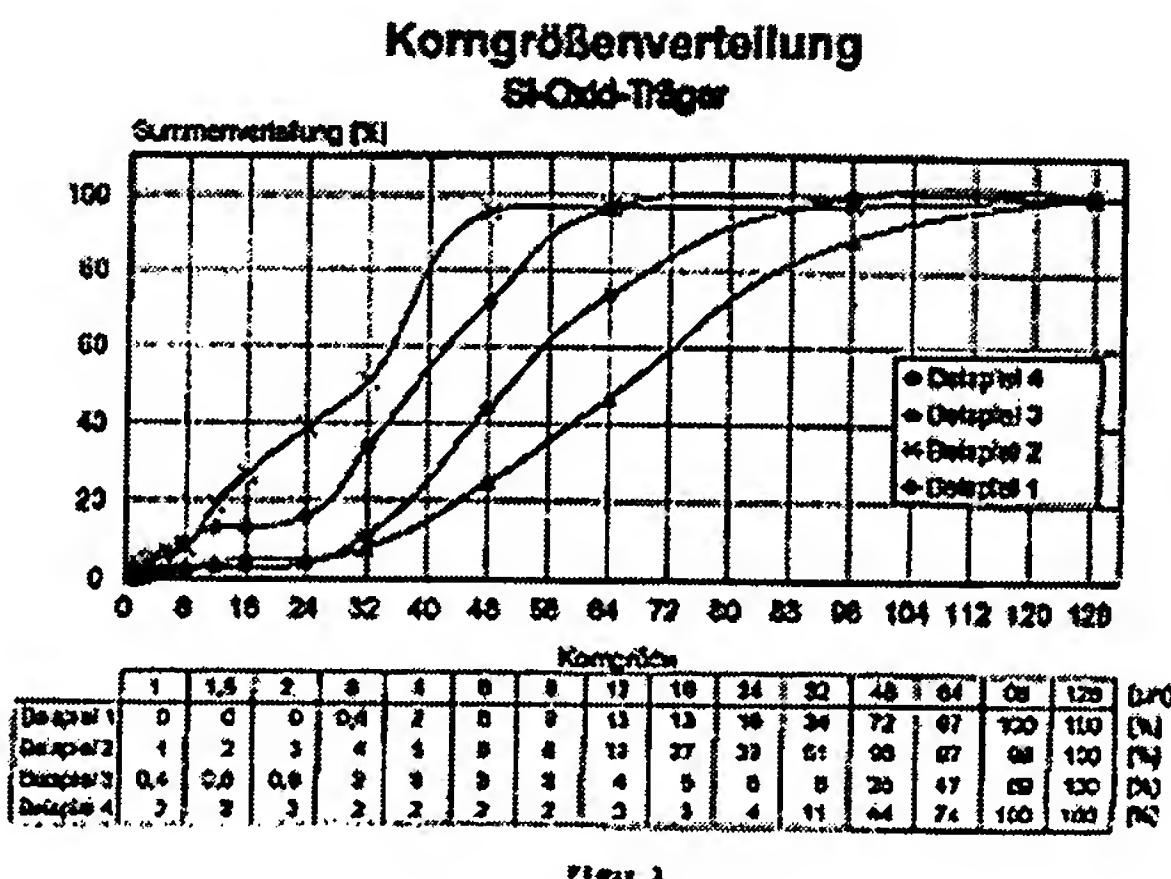


DE1209108
EP0050902
DE2831508
EP0241647
US2993809

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0725037

Granulates (I) based on pyrogenic silica are claimed, with the following physical properties: - mean particle dia.: 10-120 microns - BET surface: 40-400 m²/g - pore vol.: 0.5-2.5 ml/g - pore size distribution: less than 5% of total pore vol. with a pore dia. less than 5 nm, the rest meso- and macro-pores - pH: 3.6-8.5 - tamped density: 220-700 g/l. Also claimed is the prodn. of (I) by dispersing pyrogenic silica in water and spray drying the dispersion. The granules obtd. are then (a) heated for 1-8 hrs. at 150-1100 deg.C; or (b) silanised; or (c) heat-treated as in (a) and then silanised.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 725 037 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.08.1996 Patentblatt 1996/32(51) Int. Cl.⁶: C01B 33/18

(21) Anmeldenummer: 96101193.9

(22) Anmelddatum: 29.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IE IT NL PT

- Krause, Helmfried
D-63517 Rodenbach (DE)
- Meyer, Jürgen, Dr.
D-79618 Rheinfelden (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.
Midland Park, New Jersey 07432 (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.
D-64832 Babenhausen (DE)
- Lansink-Rotgerink, Hans, Dr.
D-63864 Glattbach (DE)

(30) Priorität: 04.02.1995 DE 19503717
17.01.1996 DE 19601415(71) Anmelder: DEGUSSA AG
D-60311 Frankfurt (DE)(72) Erfinder:
• Deller, Klaus, Dr.
D-63512 Hainburg (DE)

(54) Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Granulate auf Basis von Siliciumdioxid mit den Kenndaten:

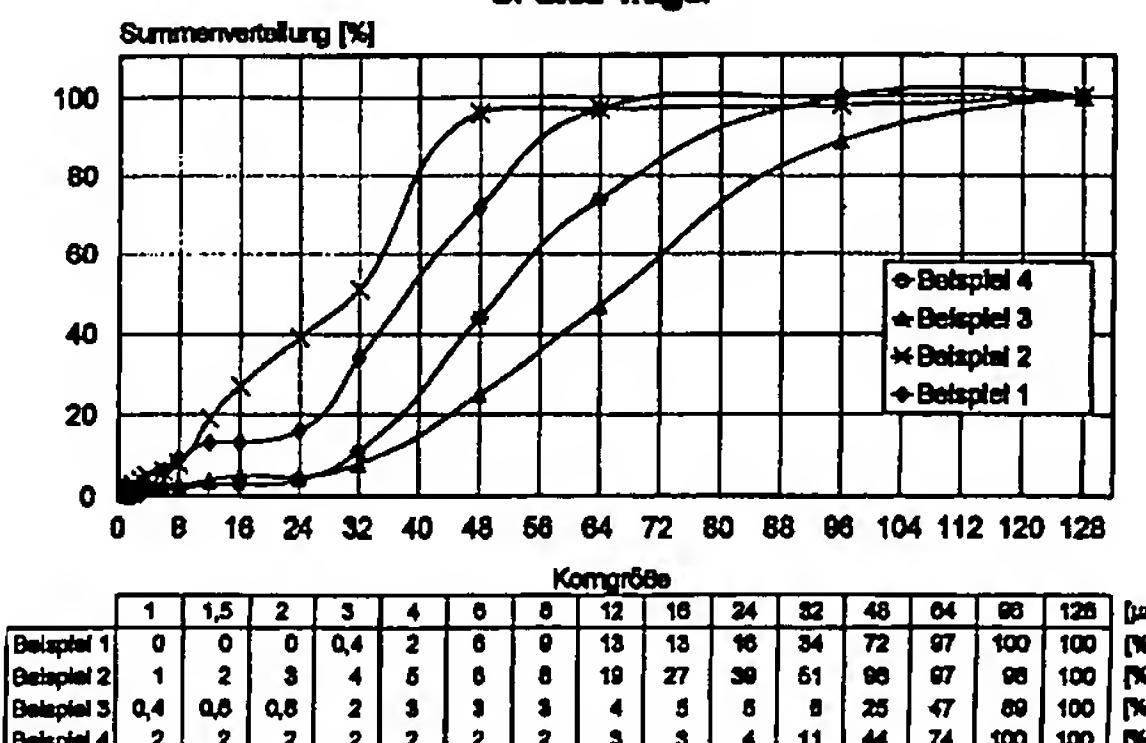
Rest Meso- und Makroporen

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 µm
 BET-Oberfläche: 40 bis 400 m²/g
 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g
 Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Poredurchmesser kleiner 5 nm,

pH-Wert:
Stampfdichte:3,6 bis 8,5
220 bis 700 g/l

Sie werden hergestellt, indem man Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, gegebenenfalls tempern und/oder silanisiert.

Die Granulate werden als Katalysatorträger eingesetzt.

Korngrößenverteilung
Si-Oxid-Träger

Figur 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatorträger.

5 Es ist bekannt, pyogene Kieselsäuren oder Siliciumdioxide mittels Hochtemperatur oder Flammenhydrolyse aus SiCl₄ herzustellen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982)).

Pyogene Siliciumdioxide zeichnen sich durch extreme Feinteiligkeit, hohe spezifische Oberfläche (BET), sehr hohe Reinheit, sphärische Teilchenform und das Fehlen von Poren aus. Aufgrund dieser Eigenschaften finden pyogene hergestellte Siliciumdioxide zunehmend Interesse als Träger für Katalysatoren (Dr. Koth et al., Chem. Ing. Techn. 52, 10 628 (1980)). Für diese Verwendung wird das pyogene hergestellte Siliciumdioxides auf mechanischem Wege mittels zum Beispiel Tablettiermaschinen verformt.

Es ist bekannt, pyogen hergestelltes Siliciumdioxid auch mittels Sprühtrocknung zu Sprühgranulaten zu verformen, um ein Ausgangsmaterial für Werkstoffe aus Sinterkeramik zu erhalten (DE-A 36 11 449).

15 Es ist weiterhin bekannt, pyogen im Lichtbogen hergestelltes Siliciumdioxid mittels Sprühtrocknung zu Sprühgranulaten, die als Adsorptionsmittel oder auch als Katalysatorträger eingesetzt werden können, zu verformen (DE-A 12 09 108).

20 Es ist weiterhin bekannt, pyogen hergestelltes Siliciumdioxid einem Gelverfahren zu unterwerfen und anschließend mittels Sprühtrocknung zu Granulaten zu verformen. Diese Granulate werden nach der Beschichtung mit Chromoxid bei der Polymerisation von Ethylen eingesetzt (EP-A 0 050 902, US-A 4,386,016).

Es ist weiterhin bekannt, gefälltes Siliciumdioxid als Katalysatorträger für die katalytische Polymerisation von Olefinen einzusetzen (WO 91/09881).

25 Die bekannten Sprühgranulate des pyogen hergestellten Siliciumdioxides haben den Nachteil, daß sie als Katalysatorträger bei zum Beispiel der Herstellung von Polyethylen nicht optimal geeignet sind.

Es bestand somit die Aufgabe, Sprühgranulate von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, die als Katalysatorträger bei der Herstellung von Polyethylen eingesetzt werden können, zu entwickeln.

Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | |
|----------------------------|--|
| Mittlerer Korndurchmesser: | 10 bis 120 µm |
| 30 BET-Oberfläche: | 40 bis 400 m ² /g |
| Porenvolumen: | 0,5 bis 2,5 ml/g |
| Porengrößenverteilung: | weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen |
| pH-Wert: | 3,6 bis 8,5 |
| 35 Stampfdichte: | 220 bis 700 g/l |

Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert.

40 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

| | |
|----------------------------|--|
| Mittlerer Korndurchmesser: | 10 bis 120 µm |
| BET-Oberfläche: | 40 bis 400 m ² /g |
| 45 Porenvolumen: | 0,5 bis 2,5 ml/g |
| Porengrößenverteilung: | weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen |
| pH-Wert: | 3,6 bis 8,5 |
| Stampfdichte: | 220 bis 700 g/l |

50 Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate silanisiert. Zur Silanisierung können Halogensilane, Alkoxy-silane, Silazane und/oder Siloxane eingesetzt werden.

Insbesondere können als Halogensilane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

55 Halogenorganosilane des Types X₃Si(C_nH_{2n+1})
X = Cl, Br
n = 1 - 20

Halogenorganosilane des Types $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$

$X = Cl, Br$

$R' = Alkyl$

$n = 1 - 20$

5 Halogenorganosilane des Types $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

$X = Cl, Br$

$R' = Alkyl$

$n = 1 - 20$

Halogenorganosilane des Types $X_3Si(CH_2)_m-R'$

10 $X = Cl, Br$

$m = 0,1 - 20$

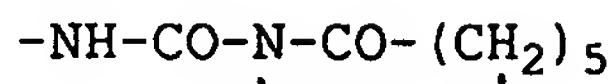
$R' = Alkyl, Aryl (z.B. -C_6H_5)$

- C_4F_9 , - $OCF_2-CHF-CF_3$, - C_6F_{13} , - $O-CF_2-CHF_2$

- NH_2 , - N_3 , - SCN , - $CH=CH_2$,

15 - $OOC(CH_3)C = CH_2$

- $OCH_2-CH(O)CH_2$



20

- $NH-COO-CH_3$, - $NH-COO-CH_2-CH_3$, - $NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

- $S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

Halogenorganosilane des Types $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$

$X = Cl, Br$

25 $R = Alkyl$

$m = 0,1 - 20$

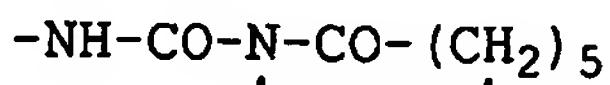
$R' = Alkyl, Aryl (z.B. -C_6H_5)$

- C_4F_9 , - $OCF_2-CHF-CF_3$, - C_6F_{13} , - $O-CF_2-CHF_2$

- NH_2 , - N_3 , - SCN , - $CH=CH_2$,

30 - $OOC(CH_3)C = CH_2$

- $OCH_2-CH(O)CH_2$



35

- $NH-COO-CH_3$, - $NH-COO-CH_2-CH_3$, - $NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

- $S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

Halogenorganosilane des Types $(R)_2X Si(CH_2)_m-R'$

$X = Cl, Br$

40 $R = Alkyl$

$m = 0,1 - 20$

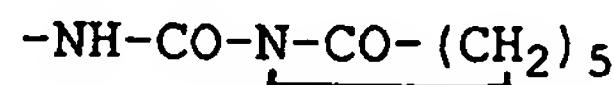
$R' = Alkyl, Aryl (z.B. -C_6H_5)$

- C_4F_9 , - $OCF_2-CHF-CF_3$, - C_6F_{13} , - $O-CF_2-CHF_2$

- NH_2 , - N_3 , - SCN , - $CH=CH_2$,

45 - $OOC(CH_3)C = CH_2$

- $OCH_2-CH(O)CH_2$



50

- $NH-COO-CH_3$, - $NH-COO-CH_2-CH_3$, - $NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

- $S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

Insbesondere können als Alkoxy silane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

55

Organosilane des Types $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$

$R = Alkyl$

$n = 1 - 20$

Organosilane des Typs $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

R = Alkyl

R' = Alkyl

$n = 1 - 20$

5 $x+y = 3$

$x = 1,2$

$y = 1,2$

Organosilane des Typs $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = Alkyl

10 $m = 0,1 - 20$

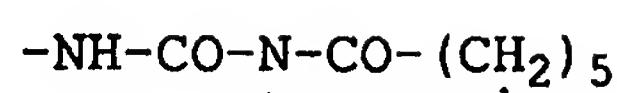
R' = Alkyl, Aryl (z.B. $-C_6H_5$)

$-C_4F_9, OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2,$

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

15 $-OCH_2-CH(O)CH_2$



20 $-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

Organosilane des Typs $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

R'' = Alkyl

25 $x+y = 2$

$x = 1,2$

$y = 1,2$

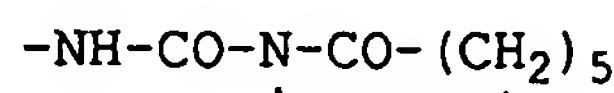
R' = Alkyl, Aryl (z.B. $-C_6H_5$)

30 $-C_4F_9, OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2,$

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$



$-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

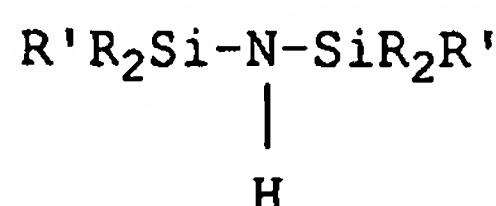
40

Bevorzugt kann man als Silanisierungsmittel das Silan Si 108 $[(CH_3O)_3-Si-C_8H_{17}]$ Trimethoxyoctylsilan einsetzen.

Insbesondere können als Silazane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Silazane des Typs

45



50

R = Alkyl

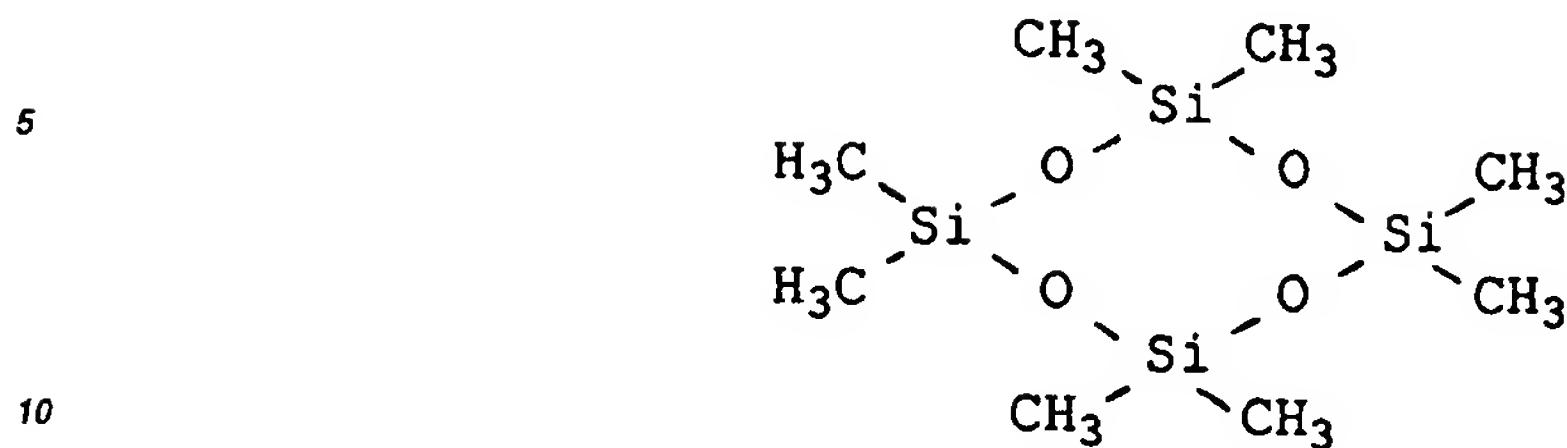
55 R' = Alkyl, Vinyl

sowie zum Beispiel Hexamethyldisilazan.

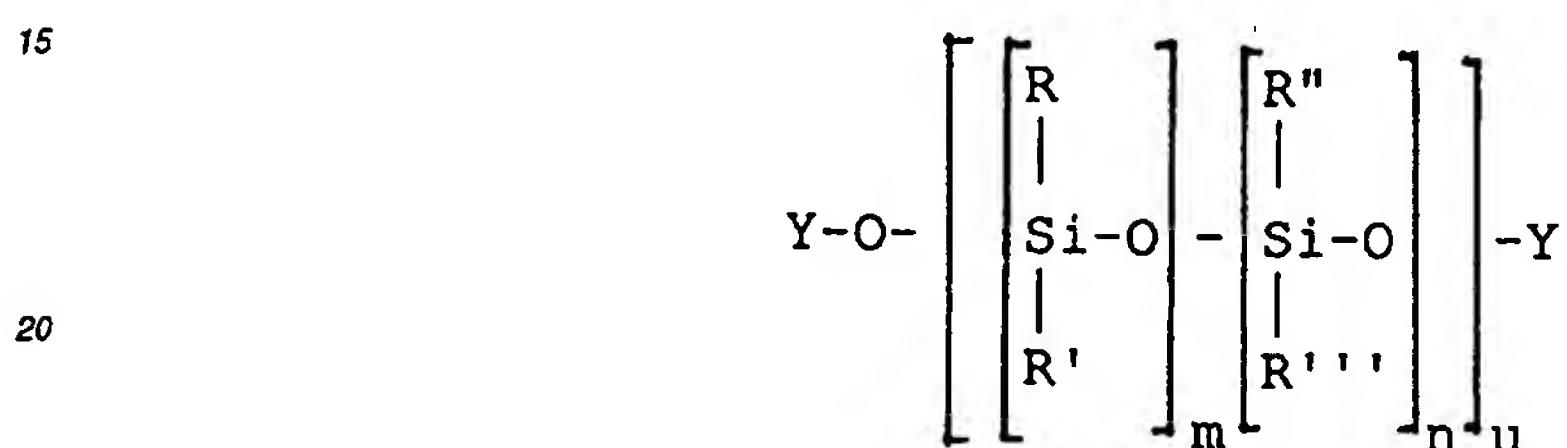
Insbesondere können als Siloxane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Cyclische Polysiloxane des Typs D 3, D 4, D 5

z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



25 $m = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$

$u = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$

$Y = CH_3, H, C_nH_{2n+1} \quad n=1-20$

$Y = Si(CH_3)_3, Si(CH_3)_2H$

30 $Si(CH_3)_2OH, Si(CH_3)_2(OCH_3)$

$Si(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}) \quad n=1-20$

$R = Alkyl, Aryl, (CH_2)_n - NH_2, H$

$R' = Alkyl, Aryl, (CH_2)_n - NH_2, H$

$R'' = Alkyl, Aryl, (CH_2)_n - NH_2, H$

35 $R''' = Alkyl, Aryl, (CH_2)_n - NH_2, H$

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 μm

40 BET-Oberfläche: 40 bis 400 m^2/g

Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g

Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Poredurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen

Kohlenstoffgehalt: 0,3 bis 15,0 Gew.-%

45 pH-Wert: 3,6 bis 8,5

Stampfdichte: 220 bis 700 g/l

Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Granulat Meso- und Makroporen aufweisen, wobei das Volumen der Meso-poren 10 bis 80 % vom Gesamtporenvolumen ausmachen.

50 Der Kohlenstoffgehalt des erfindungsgemäßen Granulates kann 0,3 bis 15,0 Gew.-% betragen.

Die Teilchengrößeverteilung des erfindungsgemäßen Granulates kann 80 Vol.-% größer 8 μm und 80 Vol.-% kleiner 96 μm sein.

Der Anteil an Poren kleiner 5 μm kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung maximal 5 %, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, betragen.

55 Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und anschließend silanisiert. Zur Silanisierung können dieselben Halogensilane, Alkoxy-silane, Silazane und/oder Siloxane wie oben beschrieben eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, vorzugsweise mittels Flammenhydrolyse aus Siliciumtetrachlorid hergestelltes Siliciumdioxid, in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate gegebenenfalls bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und/oder silanisiert.

5 Die Dispersion in Wasser kann eine Konzentration an Siliciumdioxid von 5 bis 25 Gew.-% aufweisen.
 Die Sprühtrocknung kann man bei einer Temperatur von 200 bis 600 °C durchführen. Dabei kann man Scheibenzerstäuber oder Düsenzerstäuber einsetzen.
 Die Temperung der Granulate kann man sowohl in ruhender Schüttung, wie zum Beispiel in Kammeröfen, als auch
 10 in bewegter Schüttung, wie zum Beispiel Drehrohrtrockner, durchführen.
 Die Silanisierung kann mit denselben Halogensilanen, Alkoxy silanen, Silazanen und/oder Siloxanen wie oben beschrieben durchgeführt werden, wobei das Silanisierungsmittel gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein kann.
 Bevorzugt kann man als Silanisierungsmittel das Silan Si 108 [(CH₃O)₃-Si-C₈H₁₇] Trimethoxyoctylsilan einsetzen.
 15 Die Silanisierung kann man durchführen, indem man das Granulat mit dem Silanisierungsmittel besprüht und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 105 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h thermisch behandelt.
 Eine alternative Methode der Silanisierung der Granulate kann man durchführen, indem man das Granulat mit dem Silanisierungsmittel in Dampfform behandelt und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 200 bis 800 °C
 20 über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 h thermisch behandelt.
 Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.
 Die Silanisierung kann man in beheizbaren Mischern und Trocknern mit Sprühseinrichtungen kontinuierlich oder ansatzweise durchführen. Geeignete Vorrichtungen können zum Beispiel sein: Pflugscharmischer, Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner.
 25 Durch die Variation der Einsatzstoffe, der Bedingungen bei der Sprühung, der Temperung und der Silanisierung kann man die physikalisch-chemischen Parameter der Granulate, wie die spezifische Oberfläche, die Korngrößenverteilung, das Porenvolumen, die Stampfdichte und die Silanolgruppen-Konzentration, Porenverteilung und pH-Wert innerhalb der angegebenen Grenzen verändern.
 Die erfundungsgemäßen Granulate können als Träger für Polymerisations-Katalysatoren, insbesondere als Träger
 30 für Katalysatoren für die Herstellung von Polyethylen, eingesetzt werden.
 Sie weisen vorteilhafterweise eine hohe Reinheit, eine hohe Thermostabilität, eine niedrige Silanolgruppenkonzentration, eine microosphärische Teilchenform der Primärpartikel und weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm.
 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Granulate als Katalysatorträger, insbesondere zur
 35 Herstellung von Polymerisationskatalysatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die erfundungsgemäßen Granulate als Katalysatorträger für die Herstellung von Katalysatoren zur Herstellung von Polyethylen verwendet werden.

Beispiele
 40 Als pyrogen hergestellte Siliciumdioxide werden Siliciumdioxide mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten eingesetzt:

45

50

55

| | | AEROSIL 90 | AEROSIL 130 | AEROSIL 150 | AEROSIL 200 | AEROSIL 300 | AEROSIL 380 | AEROSIL OX50 |
|----|---|-----------------------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 5 | CAS-Reg Nummer | 112945-52-5 (alte Nr.: 7631-86-9) | | | | | | |
| 10 | Verhalten gegenüber Wasser | hydrophil | | | | | | |
| 15 | Aussehen | lockeres weißes Pulver | | | | | | |
| 20 | Oberfläche nach BET ¹⁾ m ² /g | 90 ± 15 | 130 ± 25 | 150 ± 15 | 200 ± 25 | 300 ± 30 | 380 ± 30 | 50 ± 15 |
| 25 | Mittlere Größe der Primärteilchen mm | 20 | 16 | 14 | 12 | 7 | 7 | 40 |
| 30 | Stampfdichte ²⁾ normale Ware g/l | ca. 80 | ca. 50 | ca. 50 | ca. 50 | ca. 50 | ca. 50 | ca. 130 |
| 35 | verdichtete Ware g/l (Zusatz "V") | - | ca. 120 | ca. 120 | ca. 120 | ca. 120 | ca. 120 | - |
| 40 | Trocknungsverlust ³⁾ (2 h bei 105 °C) % bei Verlassen des Lieferwerkes | < 1,0 | < 1,5 | < 0,5 ⁹⁾ | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 | < 1,5 |
| 45 | Glühverlust ⁴⁾⁷⁾ (2 h bei 1.000 °C) % | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 2 | < 2,5 | < 1 |
| 50 | pH-Wert ⁵⁾ (in 4%iger wässriger Dispersion) | 3,6 - 4,5 | 3,6 - 4,3 | 3,6 - 4,3 | 3,6 - 4,3 | 3,6 - 4,3 | 3,6 - 4,3 | 3,6 - 4,3 |
| 55 | SiO ₂ ⁸⁾ % | > 99,8 | > 99,8 | > 99,8 | > 99,8 | > 99,8 | > 99,8 | > 99,8 |
| | Al ₂ O ₃ ⁸⁾ % | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,08 |
| | Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ % | < 0,003 | < 0,003 | < 0,003 | < 0,003 | < 0,003 | < 0,003 | < 0,01 |
| | TiO ₂ ⁸⁾ % | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 |
| | HCl ⁸⁾¹¹⁾ % | < 0,025 | < 0,025 | < 0,025 | < 0,025 | < 0,025 | < 0,025 | < 0,025 |
| | Siebrückstand ⁶⁾ (nach Mocker, 45 µm)% | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | 0,2 |

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20
- 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1.000 °C geglühte Substanz
- 9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung
- 10) in Wasser: Ethanol 1 : 1
- 11) HCl-Gehalt in Bestandteil des Glühverlustes

Zur Herstellung der Siliciumdioxide wird in eine Knallgasflamme aus Wasserstoff und Luft eine flüchtige Siliciumverbindung eingedüst. In den meisten Fällen verwendet man Siliciumtetrachlorid. Diese Substanz hydrolysiert unter dem Einfluß des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers zu Siliciumdioxid und Salzsäure. Das Siliciumdioxid tritt nach dem Verlassen der Flamme in eine sogenannte Koagulationszone ein, in der die Aerosil-Primärteilchen und -

Primäraggregate agglomerieren. Das in diesem Stadium als eine Art Aerosol vorliegende Produkt wird in Zyklen von den gasförmigen Begleitstoffen getrennt und anschließend mit feuchter Heißluft nachbehandelt.

Durch dieses Verfahren läßt sich der Rest-Salzsäuregehalt unter 0,025 % senken. Da das Siliciumdioxid am Ende dieses Prozesses mit einer Schüttdichte von nur ca. 15 g/l anfällt, wird eine Vakuumverdichtung angeschlossen, mit der Stampfdichten von ca. 50 g/l und mehr eingestellt werden können.

Die Teilchengrößen der Siliciumoxide können mit Hilfe der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Flammen-temperatur, Wasserstoff- oder Sauerstoffanteil, Siliciumtetrachloridmenge, Verweilzeit in der Flamme oder Länge der Koagulationsstrecke, variiert werden.

Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66 131 mit Stickstoff bestimmt.

Das Porenvolumen wird rechnerisch aus der Summe von Mikro-, Meso- und Makroporen volumen bestimmt. Die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen erfolgt durch Aufnahme einer N₂-Isotherme und deren Auswertung nach BET, de Boer und Barret, Joyner, Halenda. Die Bestimmung der Makroporen D > 30 nm erfolgt durch die Hg Porosimetrie. Für die Bestimmung der Makroporen wird die Probe 15 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und bei Raumtemperatur im Vakuum eingast.

Für die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen wird die Probe 15 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und 1 h bei 200 °C im Vakuum entgast.

Die Silanolgruppenkonzentration wird mit der Lithiumalanatmethode bestimmt. Dabei werden die SiOH-Gruppen mit LiAlH₄ umgesetzt und die bei dieser Reaktion entstehende Menge an Wasserstoff über den Druck bestimmt.

20 Meßprinzip

Das Granulat wird in einen Vierhalskolben eingewogen. Der Kolben wird evakuiert und das Ölbad auf 150 °C aufgeheizt. Die Temperatur in dem Kolben (sie wird mit einem Innenthermometer kontrolliert) steigt bei dieser Ölbadtemperatur auf ca. 130 °C an. Der Druck während der Vorbehandlung wird mit einem Druckmeßgerät PI₂ (TM 210, Fa. Leybold, Meßbereich 10³ - 10⁻³ mbar) erfaßt. Die Desorption des Wassers kann über die Druckmessung verfolgt werden. Zum Ende der Vorbehandlung (30 min bei Endtemperatur) muß ein Druck von weniger als 10⁻² mbar erreicht werden.

Nach dem Ende der Vorbehandlung wird durch Schließen des Absperrhahns der evakuierte Kolben von der Vakumanlage getrennt und auf Normaltemperatur gebracht. Die eigentliche Messung beruht darauf, daß über den Tropfrichter eine abgemessene Menge an LiAlH₄-Lösung in den Kolben gegeben wird und der Druckanstieg durch den sich bildenden Wasserstoff gemessen wird. Ist das Volumen des Kolbens bekannt, kann die Menge an H₂ über das ideale Gasgesetz berechnet werden. Der Druck wird mit einem digitalen Meßgerät (PI₁) erfaßt (MKS Instruments PR-2000), dessen Meßbereich zwischen 0 und 1 bar liegt.

Die eingesetzte LiAlH₄-Lösung (2 % LiAlH₄ in Diethylenglycoldimethylether) ist vor Versuchsdurchführung zu entgasen, um leicht flüchtige Bestandteile, die die Druckmessung verfälschen, zu entfernen. Hierzu wird über eine zweite Vakuumpumpe der Druck über der Lösung im Tropfrichter bis auf den Dampfdruck gesenkt (3,7 mbar bei 22 °C), so daß die Flüssigkeit siedet. Durch eine Leermessung ohne Probe ist zu prüfen, ob die Lösung ausreichend entgast ist. Bei der Bestimmung des Wasserstoffdruckes ist mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels zu korrigieren.

40 Auswertung

Die Eichung der Apparatur erfolgt derart, daß zunächst das Volumen des mit einem Schliffstopfen versehenen Tropfrichters durch Auslitern bestimmt wird. Das Volumen des Reaktionskolbens inklusive aller Anschlußleitungen bis zum Absperrhahn erhält man durch folgendes Experiment:

Der mit Luft bei Atmosphärendruck gefüllte Tropfrichter wird auf den evakuierten Kolben aufgesetzt. Anschließend wird durch Öffnen des Tropfrichterhahns für einen Druckausgleich zwischen beiden Volumina gesorgt. Der sich einstellende Druck wird vom digitalen Meßgerät angezeigt. Aus der Stoffbilanz erhält man das Volumen des Reaktionsgefäßes. Bei der derzeitigen Anordnung erhält man ein Volumen V_R = 243,8 ml.

Die Molzahl des gebildeten Wasserstoffs erhält man aus den Gleichungen:

50

$$n = \frac{p \cdot V(kor)}{RT}$$

$$V_{kor} = V_R - V_{Feststoff} - V_{Lösung}$$

55 p ist der Druckanstieg im Reaktionskolben. Dieser Wert ist entsprechend dem Dampfdruck des Lösungsmittels (3,7 mbar bei 22 °C) zu korrigieren. Bei stark von 22 °C abweichenden Raumtemperaturen ist der Dampfdruck aus der Dampfdrucktabelle zu entnehmen. Die Probeneinwaage ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß für p ein Wert zwischen 200 und 800 mbar erhalten wird. In diesem Fall wirken sich geringere Änderungen des Dampfdruckes durch Temperaturschwankungen kaum noch auf das Ergebnis aus.

Das Volumen des Reaktionsgefäßes ist um das Feststoffvolumen und um das Volumen der eingebrachten Lösung zu korrigieren. Erstes ergibt sich aus Einwaage und Dichte, letzteres wird am Tropftrichter abgelesen.

Die Silanolgruppendiffizie erhält man schließlich über die Gleichung:

5

$$d = \frac{n \cdot N_L}{F}$$

N_L : Lohschmidt-Zahl

F: Oberfläche des eingewogenen Feststoffes

10 Die Proben werden wie folgt behandelt:

1 h Ausheizen bei 120 °C und 0,2 mbar; Abkühlen auf 60 °C; Zugabe von LiAlH₄; nach 10 min Ablesen der entstandenen Druckdifferenz.

Die Korngrößenverteilung wird mittels des laseroptischen Korngrößenanalysators Cilas Granulametre 715 bestimmt.

15 Das Stampfvolumen wird in Anlehnung an ASTM D 4164-88 bestimmt.

Geräte: Stampfvolumeter STA V 2003 der Fa. Engelsmann nach DIN 53194, Abs. 5.2. b-f

Meßzylinder 250 ml, Teilstiche je 2 ml

Waage mit Fehlergrenze max. ± 0,1 g

20

Durchführung

Stelle das Zählerwerk des Stampfvolumeters auf 1000 Hübe. Tariere den Meßzylinder.

Fülle Granulat in den Meßzylinder bis zu 250 ml Marke. Notiere die Einwaage (± 0,1 g).

25 Spanne den Meßzylinder in das Stampfvolumeter und schalte das Gerät ein.

Stampfende → Gerät schaltet nach 1000 Hüben automatisch ab.

Lese das gestampfte Schüttvolumen auf 1 ml genau ab.

Berechnung

30

E: Granulateinwaage in g

V: Abgelesenes Volumen in ml

W: Wassergehalt in Gew.-% (bestimmt nach Prüfvorschrift P001)

35

$$\text{Stampfdichte} = \frac{E \times (100 - W)}{V \times 100}$$

Der pH-Wert wird in 4 %iger wäßriger Dispersion bestimmt, bei hydrophoben Katalysatorträgern in Wasser: Ethanol 1 : 1.

Herstellung der erfundungsgemäßen Granulate

Das pyrogen hergestellte Siliciumdioxid wird in vollentsalztem Wasser dispergiert. Dabei wird ein Dispergieraggregat verwendet, das nach dem Rotor/Stator-Prinzip arbeitet. Die entstehenden Suspensionen werden sprühgetrocknet. Die Abscheidung des Fertigproduktes erfolgt über Filter oder Zyklon.

45 Die Temperung der Sprühgranulate erfolgt in Muffelöfen.

Die sprühgetrockneten und eventuell getemperten Granulate werden zur Silanisierung in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Silan Si 108 (Trimethoxyoctylsilan) oder HMDS (Hexamethyldisilazan) besprührt. Nachdem das Sprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 min nachgemischt und anschließend 1 bis 4 h bei 100 bis 400 °C getempert.

50 Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angehäuft sein. Das eingesetzte Silanisierungsmittel kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

55

| | Beispiel | Vergleich 1 | 2 | 3 | 4 | Vergleich 5 |
|----|--|--------------------|------------|------------|------------|--------------------|
| 5 | Ausgangs-Aerosil | 380 | 380 | 380 | 380 | 380 |
| | Daten zur Sprühtröcknung | | | | | |
| 10 | Menge H ₂ O (kg) | 10 | 10 | 105 | 105 | 15 |
| | Menge Aerosil (kg) | 1,5 | 1,5 | 14,7 | 14,7 | 1,5 |
| 15 | Zerstäubung mit Betriebstemperatur (°C) 380 | Scheibe | Scheibe | Scheibe | Scheibe | Scheibe |
| | Ablufttemperatur (°C) | 105 | 105 | 105 | 108 | 105 |
| 20 | Abscheidung | Filter | Filter | Filter | Filter | Zyklon |
| | Daten Temperung (h/°C) | - | - | 2/700 | 2/700 | - |
| 25 | Daten zur Modifizierung der Oberfläche | | | | | |
| | Reagenz | - | Si 108 | Si 108 | HMDS | - |
| 30 | Menge [g/100 g Aerosil] | - | 25 | 25 | 20 | - |
| | Wassermenge [g/100 g Aerosil] | - | - | 5 | 5 | - |
| 35 | Temperzeit (h) | - | 2 | 2 | 4 | - |
| | Temperatur (°C) | - | 120 | 120 | 140 | - |
| | Physikalisch-chemische Daten | | | | | |
| 40 | BET-Oberfläche (m ² /g) | 350 | 197 | 189 | 212 | 277 |
| | Porenvolumen (ml/g) | 2,09 | 1,69 | 1,55 | 1,68 | 1,69 |
| 45 | Porenvolumen der Poren nm in % des Gesamtvolumens | < 5 n.b. | 1,8 | n.b. | n.b. | n.b. |
| | Mesoporen 2-30 nm (ml/g) | 1,34 | 1,04 | 1,12 | 1,17 | 0,66 |
| 50 | Makroporen > 30 nm (ml/g) | 0,75 | 0,65 | 0,43 | 0,51 | 1,03 |
| | Korngröße d ⁵⁰ (μm) | 38 | 40 | 66 | 53 | 39 |
| 55 | Stampfvolumen (g/l) | 320 | 390 | 420 | 370 | 260 |
| | pH-Wert | 4,7 | 5,0 | 5,6 | 7,2 | 4,8 |
| | Kohlenstoffgehalt % | - | 10,9 | 10,4 | 3,8 | - |
| | Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g) | 1,80 | 1,18 | 0,74 | 0,37 | 1,50 |

| | <i>Beispiel</i> | 6 | 7 | 8 | Vergleich 9 | 10 |
|----|--|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|----------------|
| 5 | Ausgangs-Aerosil | 300 | 300 | 300 | 0 x 50 | 0 x 50 |
| | Daten zur Sprühtrocknung | | | | | |
| 10 | Menge H ₂ O (kg) | 15 | 105 | 105 | 10 | 10 |
| | Menge Aerosil (kg) | 1,5 | 14,7 | 14,7 | 1,5 | 1,5 |
| 15 | Zerstäubung mit Betriebstemperatur Ablufttemperatur (°C) | Scheibe (°C) 380 | Einstoffdüse 440 | Zweistoffdüse 440 | Scheibe 380 | Scheibe 380 |
| | Abscheidung | Zyklon | Filter | Filter | Zyklon | Zyklon |
| 20 | Daten Temperung (h/°C) | | | 2/700 | | |
| | Daten zur Modifizierung der Oberfläche | | | | | |
| 25 | Reagenz | HMDS | Si 108 | HMDS | - | HMDS |
| | Menge [g/100 g Aerosil] | 15 | 25 | 20 | - | 3 |
| 30 | Wassermenge [g/100 g Aerosil] | 5 | 5 | 5 | - | - |
| | Temperzeit (h) | 4 | 2 | 4 | - | 5 |
| 35 | Temperatur (°C) | 140 | 120 | 140 | - | 140 |
| | Physikalisch-chemische Daten | | | | | |
| 40 | BET-Oberfläche (m ² /g) | 222 | 180 | 195 | 46 | 41 |
| | Porenvolumen (ml/g) | 1,79 | 1,49 | 1,51 | 0,73 | 0,68 |
| 45 | Porenvolumen der Poren nm in % des Gesamtvolumens | < 5 n.b. | 1,8 | n.b. | n.b. | n.b. |
| | Mesoporen 2-30 nm (ml/g) | 0,78 | 0,60 | 0,60 | 0,08 | 0,09 |
| 50 | Makroporen > 30 nm (ml/g) | 1,01 | 0,89 | 0,91 | 0,65 | 0,59 |
| | Korngröße d ⁵⁰ (µm) | 32 | 40 | 43 | 21 | 21 |
| 55 | Stampfvolumen (g/l) | 290 | 320 | 300 | 540 | 570 |
| | pH-Wert | 6 | 5,2 | 6,9 | 5,3 | 7,4 |
| | Kohlenstoffgehalt % | 2,7 | 9,3 | 3,3 | - | 0,5 |
| | Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g) | 0,61 | 1,15 | 0,40 | 0,29 | 0,14 |

45

50

55

| | <i>Beispiel</i> | <i>Vergleich 11</i> | <i>12</i> | <i>Vergleich 13</i> | <i>14</i> |
|----|---|---------------------|-----------|---------------------|-----------|
| 5 | Ausgangs-Aerosil | 130 | 130 | 200 | 200 |
| | Daten zur Sprühtrocknung | | | | |
| 10 | Menge H ₂ O (kg) | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | Menge Aerosil (kg) | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 15 | Zerstäubung mit | Scheibe | Scheibe | Scheibe | Scheibe |
| | Betriebstemperatur (°C) | 380 | 380 | 380 | 380 |
| | Ablufttemperatur (°C) | 105 | 105 | 105 | 105 |
| 20 | Abscheidung | Zyklon | Zyklon | Zyklon | Zyklon |
| | Daten Temperung (h/°C) | | | | |
| 25 | Daten zur Modifizierung der Oberfläche | | | | |
| | Reagenz | - | HMDS | - | HMDS |
| 30 | Menge [g/100 g Aerosil] | - | 5 | - | 7 |
| | Wassermenge [g/100 g Aerosil] | - | - | - | - |
| 35 | Temperzeit (h) | - | 5 | - | 5 |
| | Temperatur (°C) | - | 140 | - | 140 |
| 40 | Physikalisch-chemische Daten | | | | |
| | BET-Oberfläche (m ² /g) | 131 | 111 | 196 | 153 |
| 45 | Porenvolumen (ml/g) | 1,92 | 1,62 | 2,25 | 2,04 |
| | Porenvolumen der Poren < 5 nm in % des Gesamtvolumens | n.b. | 1,7 | n.b. | 0,9 |
| | Mesoporen 2-30 nm (ml/g) | 0,24 | 0,24 | 0,46 | 0,47 |
| 50 | Makroporen > 30 nm (ml/g) | 1,68 | 1,38 | 1,79 | 1,57 |
| | Korngröße d ⁵⁰ (μm) | 20 | 20 | 14 | 14 |
| | Stampfvolumen (g/l) | 250 | 280 | 230 | 240 |
| | pH-Wert | 4,8 | 7,3 | 4,8 | 7,2 |
| | Kohlenstoffgehalt % | - | 1,3 | - | 1,7 |
| | Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g) | 0,83 | 0,44 | 1,16 | 0,56 |

Die Teilchengrößenverteilung der gemäß den Beispielen 1 bis 14 erhaltenen Granulate werden in den Figuren 1 bis 4 tabellarisch und graphisch dargestellt.

Die Beispiele 1, 5, 9, 11 und 13 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik (DE-A 36 11 449 Liu).

Beispiele für die Anwendung der erfundungsgemäßen Granulate als Katalysatorträger bei der Herstellung von Polyethylen

55

Bezogen auf die Aktivkomponente Titan erzielten die Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen folgende Resultate:

| Katalysator auf Träger Beispiel | Ausbeute kg PE/g Ti | Bemerkung |
|---------------------------------|---------------------|--|
| Beispiel 1 | 292 | nur sprühgetrockneter Träger gemäß Beispiel 1 |
| Beispiel 2 | 360 | chemisch behandelter Träger gemäß Beispiel 4 |
| Beispiel 3 | 376 | thermisch und chemisch behandelter Träger gemäß Beispiel 6 |

10

Patentansprüche

15 1. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kennwerten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 µm
BET-Oberfläche: 40 bis 400 m²/g
20 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g
Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Poredurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
pH-Wert: 3,6 bis 8,5
Stampfdichte: 220 bis 700 g/l

25 2. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert.

30 3. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kennwerten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 µm
BET-Oberfläche: 40 bis 400 m²/g
35 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g
Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Poredurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
pH-Wert: 3,6 bis 8,5
Stampfdichte: 220 bis 700 g/l

40 4. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate silanisiert.

45 5. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kennwerten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 µm
BET-Oberfläche: 40 bis 400 m²/g
Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g
50 Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Poredurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
pH-Wert: 3,6 bis 8,5
Stampfdichte: 220 bis 700 g/l

55 6. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und anschließend silanisiert.

7. Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, vorzugsweise mittels Flammenhydrolyse aus Siliciumtetrachlorid hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate gegebenenfalls bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und/oder silanisiert.
- 5
8. Verwendung der Granulate gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5 als Katalysatorträger, insbesondere zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren.
- 10 9. Verwendung der Granulate gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5 als Katalysatorträger für die Herstellung von Katalysatoren zur Herstellung von Polyethylen.

15

20

25

30

35

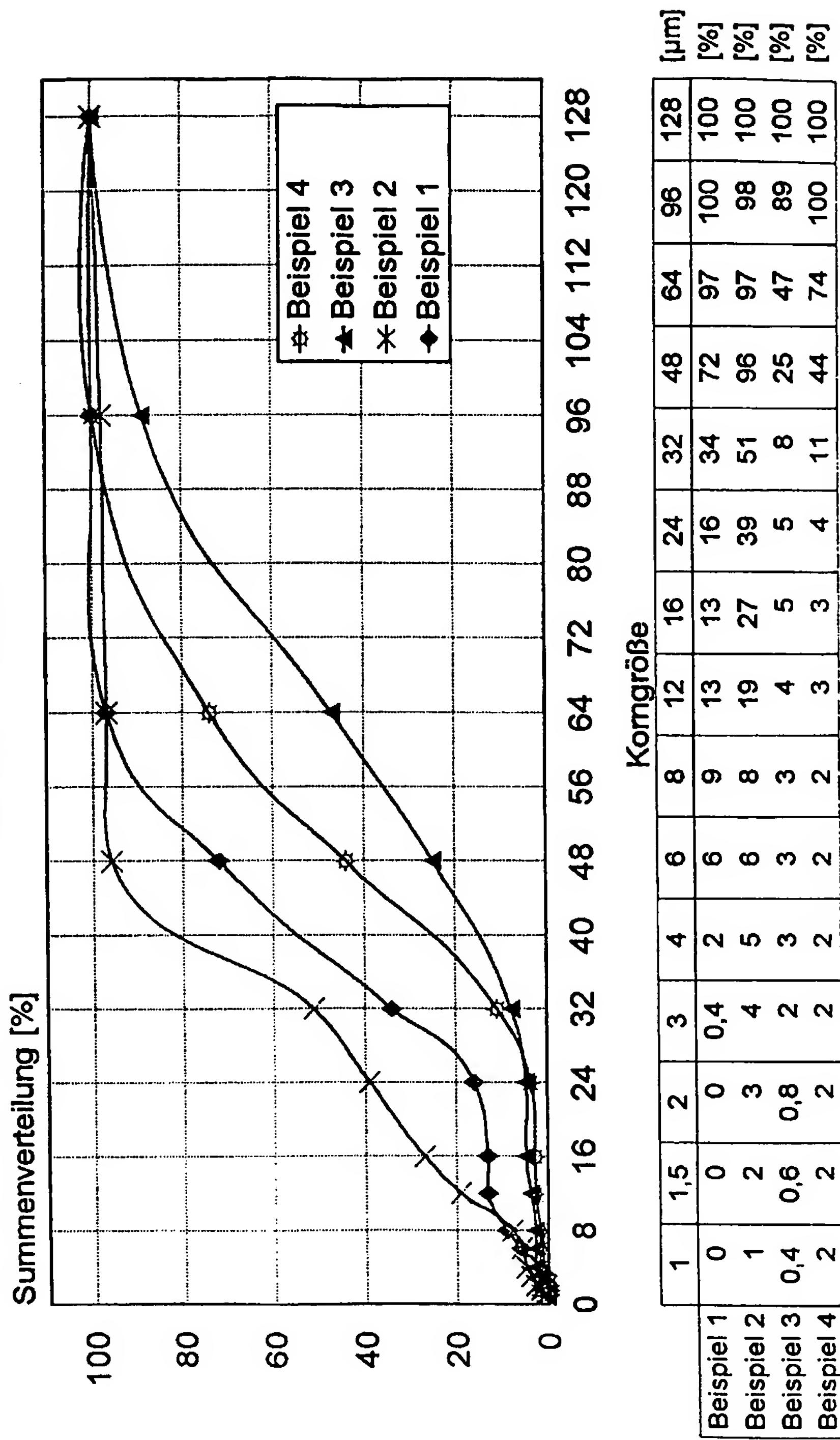
40

45

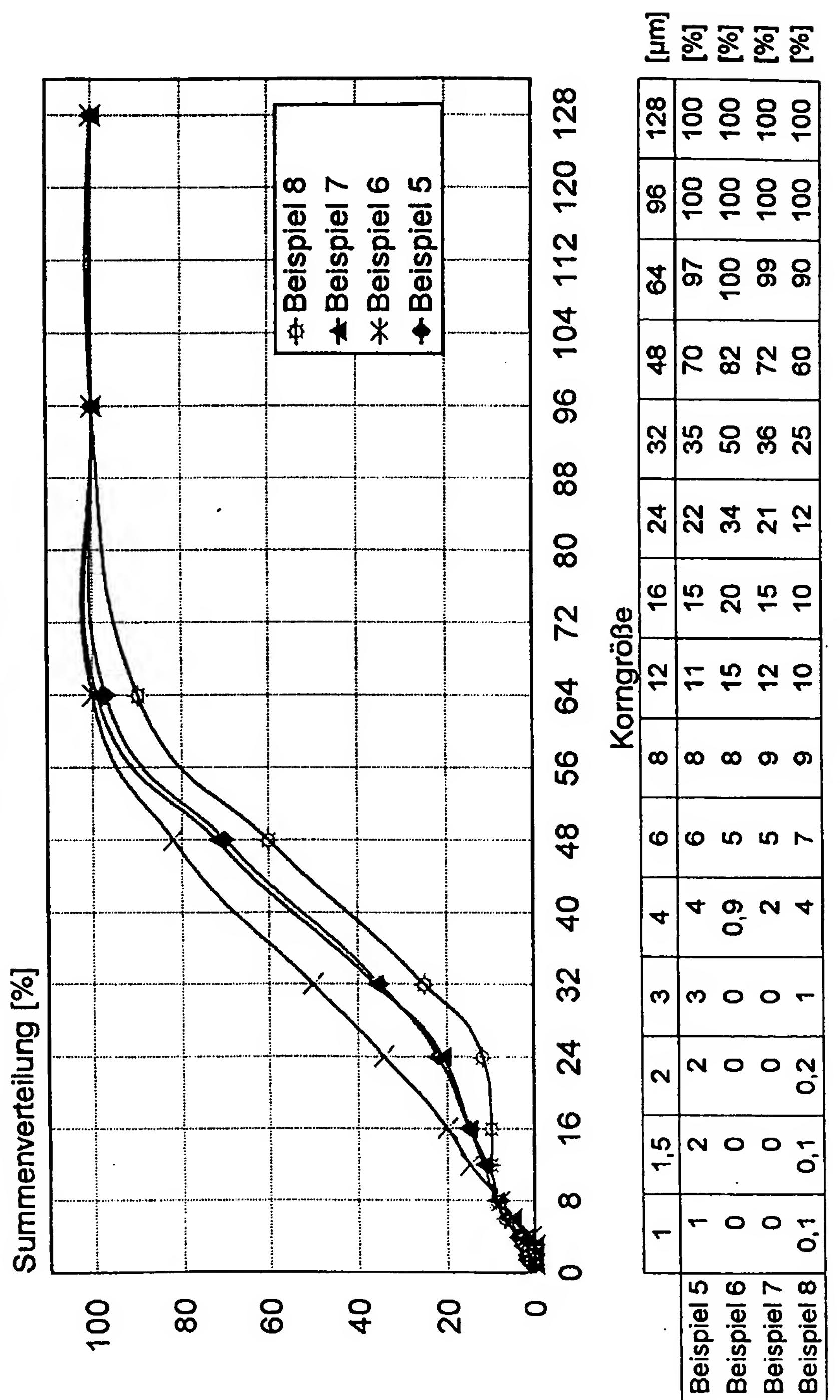
50

55

Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger

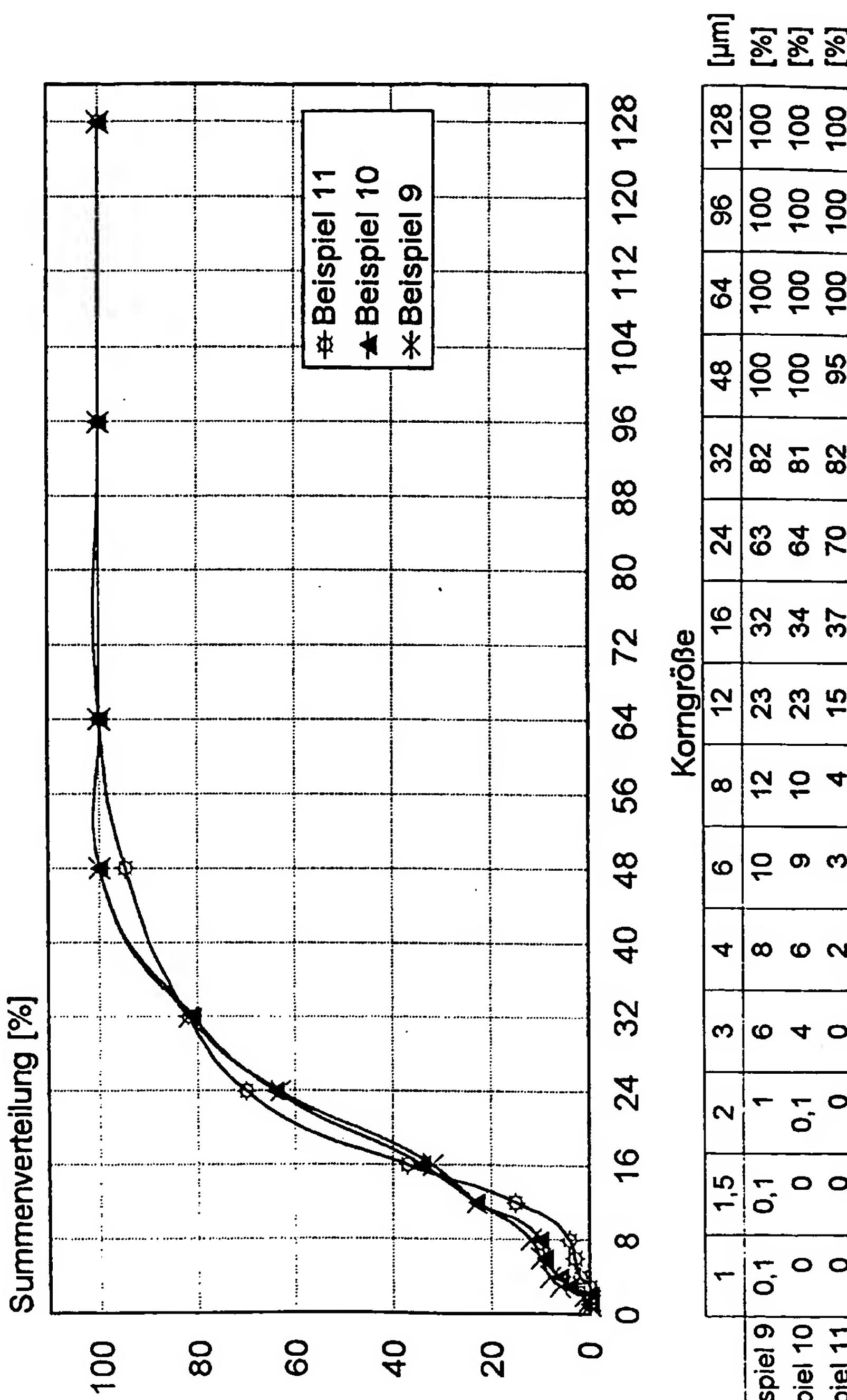
Figur 1

Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger



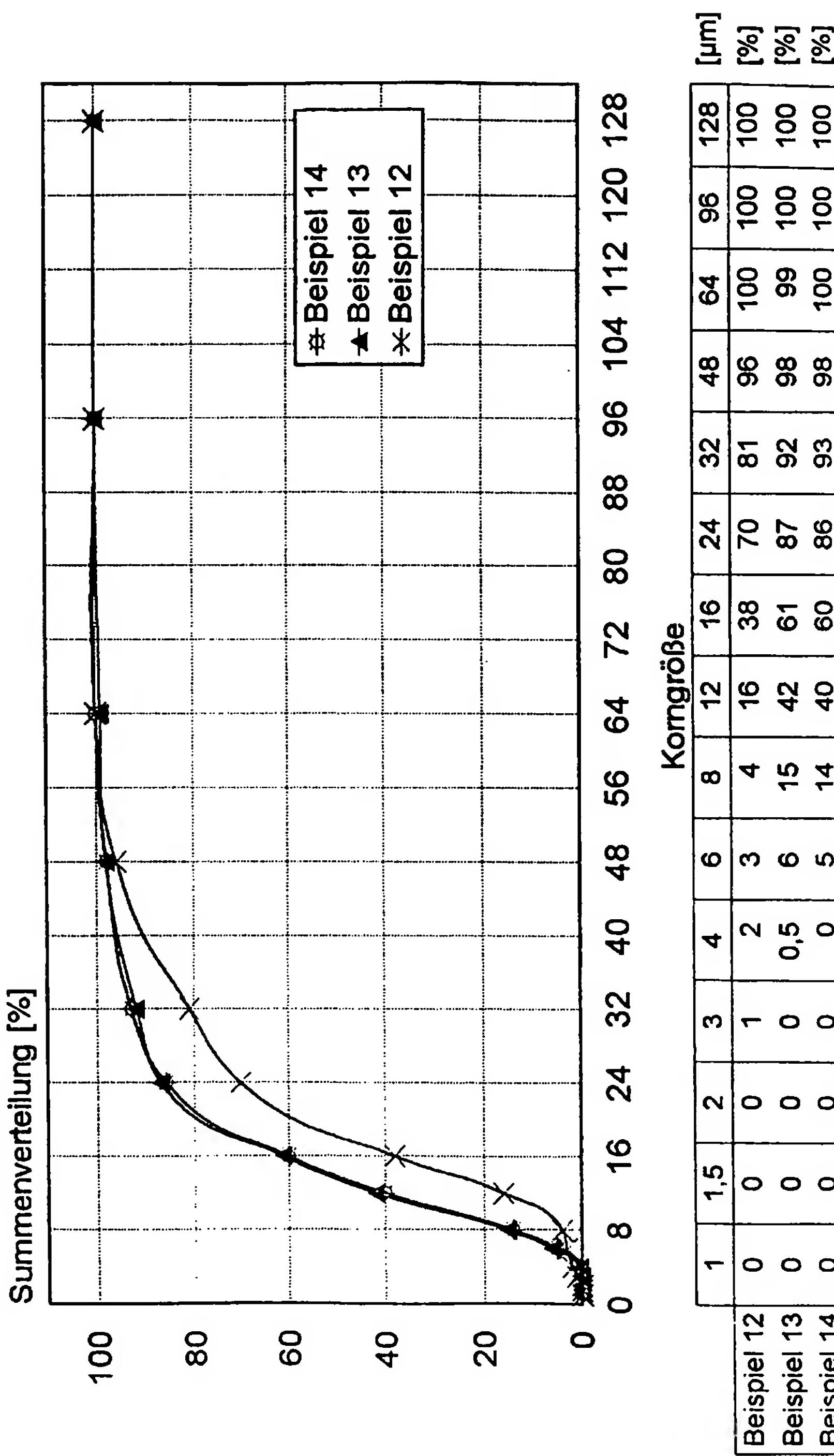
Figur 2

Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger



Figur 3

Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger

Figur 4



Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 1193

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrift Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A,D | DE-C-12 09 108 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) * Anspruch 1; Beispiele 1,2 * --- | 1,2 | C01B33/18 |
| A,D | EP-A-0 050 902 (STAMICARBON) 5.Mai 1982 * Beispiele 1,2 * --- | 1,2 | |
| A | DE-A-28 31 508 (STAMICARBON) 1.Februar 1979 * Anspruch 1 * --- | 2 | |
| A | EP-A-0 241 647 (DEGUSSA) 21.Oktober 1987 * Beispiel 12 * & DE-A-36 11 449 --- | 2 | |
| A | US-A-2 993 809 (BUECHE ET AL) * Anspruch 1 * ----- | 2 | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) | | | |
| C01B | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchierort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| BERLIN | 18.April 1996 | Clement, J-P | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | |
| A : technologischer Hintergrund | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | |
| O : nichtchriftliche Offenbarung | L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument | | |
| P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.